

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 271/12, A01N 47/12, C07C 271/24, C07D 225/20, C07C 271/28, 271/14, 271/22, A01N 47/16, 47/18, 47/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/29268 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. December 1994 (22.12.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01691 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1994 (25.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 18 890.7 7. Juni 1993 (07.06.93) DE P 43 32 508.4 24. September 1993 (24.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUER, Lutz [DE/DE]; Scheibler Strasse 83, D-47800 Krefeld (DE). WACHTLER, Peter [DE/DE]; Morgengraben 4, D-51061 Köln (DE). KU- GLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leich- lingen (DE). SCHRAGE, Heinrich [DE/DE]; Doerperhof- strasse 31, D-47800 Krefeld (DE). BUSCHHAUS, Hans- Ulrich [DE/DE]; Bethelstrasse 24, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: IODOPROPARGYL CARBAMATES AND THEIR USE AS BIOCIDES IN THE PROTECTION OF PLANTS AND MATERIALS			
(54) Bezeichnung: IODOPROPARGYL CARBAMATE UND IHRE VERWENDUNG ALS BIOZIDE IM PFLANZEN- UND MATERI- ALSCHUTZ			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns propargyl carbamates of formula (I) in which R¹ and R², independently of each other, are hydrogen, alkyl or phenyl, or R¹ and R² together form a 5- to 8-membered ring, and R³ and R⁴, independently of each other, are alkyl (which may optionally have 1 to 3 oxygen, sulphur or nitrogen atoms in the carbon chain and/or may optionally be substituted) or optionally substituted aryl or aralkyl, or R³ and R⁴, together with the nitrogen atom to which they are bound, form an optionally substituted 5- to 8-membered ring which may optionally include 1 to 3 oxygen, sulphur and/or nitrogen atoms in the ring and/or may optionally be benzoannellated. The invention also concerns a method of preparing them and their use as biocides in the protection of plants and materials.</p>		<p style="text-align: right;">(I)</p>	
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft Propargylcarbamate der Formel (I), in welcher R¹, R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen oder R¹ und R² einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, R³, R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-, Schwefel-, oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen gegebenenfalls substituierten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochen ist, und/oder der gegebenenfalls benzoannelliert ist. Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Biozide im Pflanzen- und Materialschutz.</p>			

This Page Blank (uspto)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LJ	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

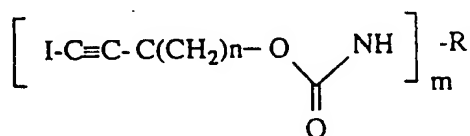
5

IODPROPARGYLCARBAMATE UND IHRE VERWENDUNG ALS BIOZIDE IM PFLANZEN- UND MATERIALSCHUTZ

10

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Propargylcarbamate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Biozide im Pflanzen- und Materialschutz.

15 Aus US-3 923 870 sind Iodpropargylcarbamate des allgemeinen Typs

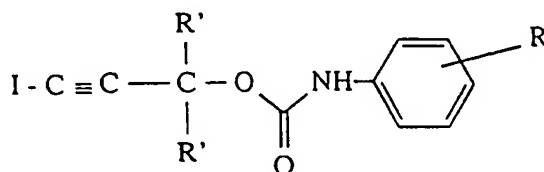


20

bekannt.

Aus US-4 865 892 sind Verbindungen des Typs

25

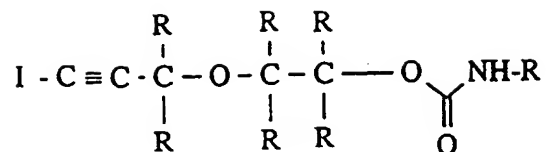


30

bekannt und aus DE 3.216.895 des Typs

35

5



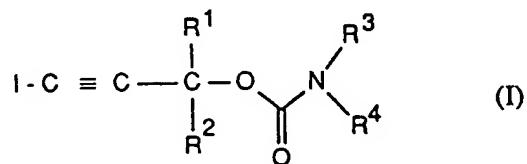
10

Diesen Verbindungen wird eine antimikrobielle, fungizide, bakterizide Verwendung im Material- oder im Pflanzenschutz zugeschrieben.

15 Die Verwendung dieser Stoffe wird jedoch durch eintretende Zersetzung dieser Verbindung im Anwendungsgebiet eingeschränkt. Dadurch werden sowohl höhere Anfangsdosierungen nötig als rein biologisch erforderlich, auch treten Verfärbungen auf, was insbesondere bei der Verwendung im Materialschutz zu Problemen führt.

20 Es wurden nun neue Propagylcarbamate der allgemeinen Formel (I)

25



in welcher

30 R^1, R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen oder R^1 und R^2 einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

R^3, R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-, Schwefel-, oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder
35 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl stehen,

- 5 oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind
einen gegebenenfalls substituierten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
der gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder
Stickstoffatome unterbrochen ist, und/oder der gegebenenfalls
benzoanelliert ist,
- 10 gefunden.
- Ar steht im folgenden bevorzugt für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, das
15 einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann
durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfinyl mit
20 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogen-
atomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, gerad-
25 kettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder
verzweigtes Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes
Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen
30 oder verschiedenen Halogenatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen in jedem Alkylteil, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy-
teil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, gegebenenfalls einfach bis
dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3
35 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen
und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes,
zweifach verknüpftes Alkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, gegebenen-

5 falls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl
mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlen-
stoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen substituiertes Dioxyalkylen mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder
10 verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder
Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen
substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls
einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1
bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoff-
15 atomen und 1 bis 7 Halogenatomen substituiertes, gesättigtes Heterocycl
mit 5 bis 7 Ringgliedern sowie 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2
gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff
und/oder Schwefel, und ferner durch Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy,
Phenylethyl oder Phenylethyloxy, wobei jeder der 6 letztgenannten
20 Substituenten im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder
verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3
Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl
mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoff-
atomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

25 oder

auch bevorzugt für gegebenenfalls benzoannelliertes Heteroaryl mit 2 bis 9
Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, wie
30 Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wobei jeder dieser Reste einfach
bis fünffach substituiert sein kann durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gerad-
kettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gerad-
kettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gerad-
35 kettiges oder verzweigtes Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

- 5 und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen substituiertes Dioxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen substituiertes, gesättigtes Heterocycl mit 5 bis 7 Ringgliedern sowie 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, und ferner durch Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenylethyl oder Phenylethyloxy, wobei jeder der 6 letztgenannten Substituenten im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

5 mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

Ar steht besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder dieser
10 Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Methoxycarbonyl,
15 Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoxyiminomethyl, Ethoximinoethyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Dioxymethylen, Dioxyethylen, Dioxypropylen, Difluordioxymethylen, Tetrafluordioxyethylen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Perhydroazepiny, 4-Morpholinyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenylethyloxy, wobei jeder der 6 letztgenannten Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy, oder

25 auch bevorzugt für Furanyl, Thienyl, Pyrrolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Pyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl oder Triazinyl, wobei jeder dieser Reste benzoannelliert sein kann und einfach bis dreifach gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoxyiminomethyl, Ethoximinoethyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Dioxymethylen, Dioxyethylen, Dioxy-
30
35

5 propylen, Difluordioxymethylen, Tetrafluordioxyethylen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Perhydroazepiny, 4-Morpholiny, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenylethyloxy, wobei jeder der 6 letztgenannten Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich-
 10 artig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy.

Aralkyl steht im folgenden vorzugsweise für Aryl-C₁C₆alkyl, wobei Aryl die oben angegebene Bedeutung hat und Alkyl besonders bevorzugt für Methylen, Ethylen, n-, i-Propylen oder n-, i-, s- oder t-Butylen steht.

15 Alkyl steht im folgenden für gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 30, besonder bevorzugt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome unter-
 20 brochen ist. Insbesondere seien genannt: Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decanyl, n-Undecanyl, n-Dodecanyl, n-Tridecanyl, n-Tetradecanyl, n-Pentadecanyl, n-Hexadecanyl, n-Heptadecanyl sowie deren verzweigte Isomere, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecanyl, Cycloundecanyl und Cyclododecanyl. Als Substituenten der
 25 Alkylreste R³ bzw. R⁴ seien vorzugsweise die schon unter Aryl aufgezeigten Substituenten genannt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),

30 in welcher

R¹, R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl stehen oder R¹ und R² zusammen einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden,

35 R³, R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder

5 gegebenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkylthio, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Aryl oder durch die Gruppe CO_2R^1 substituiertes geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl stehen, oder
 10 für gegebenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Aryl substituiertes Aryl, Hetaryl oder Aralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden der gegebenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochen ist und/oder
 15 gegebenfalls benzoanelliert ist und/oder gegebenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio- oder Aryl substituiert ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)

20 in welcher

R^1, R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

25 R^3, R^4 unabhängig voneinander für gegebenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder gegebenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propyloxy, n-, i-, s- oder t-Butyloxy, Methylthio, Ethylthio, n-, i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio,

30 Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder die Gruppe CO_2R^1 substituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ -Alkyl stehen, oder für gegebenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propyloxy, n-, i-, s- oder t-Butyloxy, Methylthio, Ethylthio, n-, i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5

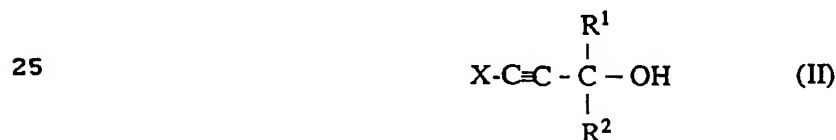
5 Halogenatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Benzyl, Phenylethyl, Pyridyl, Furyl, Thiophenyl Pyrrolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl oder
10 Triazolyl stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Tetrahydroisochinolin oder Piperazinring bilden, der gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Ethyl, Ethoxy substituiert ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in welcher R³ und R⁴
15 jeweils für den gleichen Rest stehen, oder R³ für Me und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Desweiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) gefunden, in dem man

20

1. Verbindungen der Formel (II)



worin

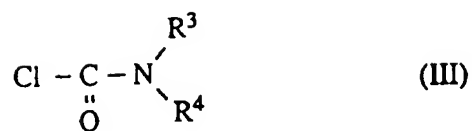
30

X für Wasserstoff oder Iod steht

mit Verbindungen der Formel (III)

35

5

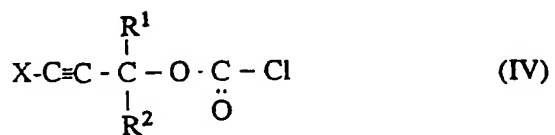


10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

2. Verbindungen der Formel (IV)

15



20

worin

X für Wasserstoff oder Iod steht

mit Aminen der Formel (V)

25



30

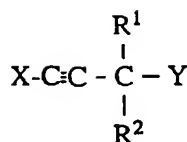
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

3. Verbindungen der Formel (VI)

35

- 11 -

5



10

worin

X für Wasserstoff oder Iod steht

Y für eine Abgangsgruppe, wie Halogen, O-Tosyl oder O-Mesyl, steht

15

mit Aminen der Formel (V)

in Gegenwart einer Base und Kohlendioxid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und

20

4. für den Fall, daß X in den Formel (II), (IV) oder (VI) für Wasserstoff steht, anschließend in Gegenwart einer Hilfsbase und gegebenenfalls einem Verdünnungsmittel iodiert.

25

Die Verfahren 1 und 2 sind im Prinzip bekannt und werden entsprechend der EP-430 127, US 4 865 892 und GB 2 220 000 durchgeführt.

30

Das Verfahren 4 ist ebenfalls im Prinzip bekannt. Die Iodierung wird dabei vorzugsweise mit elementarem Iod, Na I, K I, I Cl in Gegenwart von NaOH, KOH oder NaOCl und gegebenenfalls in Gegenwart von elementarem Chlor durchgeführt.

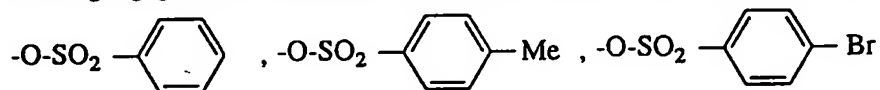
35

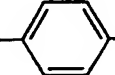
Als Verdünnungsmittel kommen vorzugsweise polare Verdünnungsmittel wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und andere Alkohole sowie Ketone wie Aceton und Methylbutylketon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Wasser oder auch unpolare Verdünnungsmittel wie Toluol, Ethylacetat, Diethylether, Methylenchlorid, bei gleichzeitiger Verwendung von Phasentransferkatalysatoren sowie Mischungen verschiedener Verdünnungsmittel in Frage.

5 Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von -10°C bis 80°C , vorzugsweise -5°C bis 20°C durchgeführt.

Das Verfahren 3 ist neu und ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.

10 Als Abgangsgruppe Y kommen vorzugsweise Brom, Chlor, Iod oder die Gruppen



15 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ -NO₂, $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Me}$, $\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$, $\text{O}-\text{SO}_2-\text{nC}_4\text{H}_9$ und $\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$ in Frage.

20 Bevorzugt werden Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt in welcher R¹ und R² für Wasserstoff stehen.

25 Vorzugsweise wird in dem Verfahren 3 das Amin der Formel (V) mit Kohlendioxid in Gegenwart von einer oder mehreren basischen Verbindungen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium zur Reaktion gebracht und dann das Propylderivat hinzugefügt.

In das erfindungsgemäße Verfahren können die verschiedensten basisch reagierenden Amine eingesetzt werden, vorzugsweise solche der Formel (V).

30 Pro eingesetztes Aminäquivalent werden in das erfindungsgemäße Verfahren 0,01 bis 10.000 Äquivalente Kohlendioxid eingesetzt. Vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis 1:0,5 bis 1.000, insbesondere 1:1 bis 10.

35 Pro eingesetztes Aminäquivalent werden in das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise 0,01 bis 10,0 Äquivalente Alkylierungsmittel eingesetzt. Vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis 1:0,3 bis 10, insbesondere 1:0,4 bis 3.

5 Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß man in Gegenwart einer oder mehrerer basischen Verbindungen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium arbeitet. Als basische Verbindungen kommen z.B. basisch reagierende Salze, Oxide, Hydride und Hydroxide in Frage. Beispielsweise seien
10 genannt: Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Lithiumoxid, Natriumperoxid, Kaliumoxid, Kaliumperoxid, Lithiumcarbonat, Lithiumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Rubidiumcarbonat, Rubidiumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat, und/oder deren natürlich vorkommende oder synthetisch
15 erhältliche Gemische sowie DBU oder DBN.

Bevorzugt sind Alkalicarbonate und/oder Hydrogencarbonate, ganz besonders bevorzugt Kaliumcarbonat.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsbasen durchgeführt, d.h. in Gegenwart von weiteren Basen, beispielsweise in einer Menge von weniger als 0,5 Mol, bezogen auf die eingesetzte Menge an Base.

Als solche Hilfsbasen kommen beispielsweise in Frage: Halogenide von Alkalimetallen, Zeolithe, Kaliumacetat, Lithiumperchlorat, Kaliumformiat, Natriumacetat, Titanalkoholaten, Titanalkoholate, Titansäureamide, Amidinbasen, Guanidinbasen wie 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en (MTBD), Cyclohexyl-tetraguanidin, Cyclohexyl-tetramethylguanidin, N,N,N,N-Tetramethyl-1,8-naphthalindiamin, Pentamethylpiperdin, N,N-Dimethylpyridin, N-Butyl-tetraethylguanidin, N-t-Butyl-N',N'-dimethylacetamidin, N-Cyclohexyl-tetraethylguanidin und N-t-Butyl-tetraethylguanidin sowie 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO), tertiäre Amine wie Triethylamin, Trimethylamin, N-Methylmorpholin, Pyridin, N,N-Dimethylpyridin und Tetramethylethylendiamin, eingesetztes Amin, Alkoholate wie
30 Kalium-t-butylat, Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumneopentylat und Kaliumneopentylat, Alkyl- und Arylmetallverbindungen wie Butyl, Methyl-, Phenyl- und Neoprylithium, sowie Grignardreagenzien.

5 Im allgemeinen ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Verdünnungsmittel durchzuführen. Verdünnungsmittel werden vorteilhafterweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut rührbar bleibt. Als Verdünnungsmittel kommen beispielsweise in Frage: Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzol, Toluol, Chlorbenzol,
10 Dichlorbenzol, Hexan, Cyclohexan, Methancyclohexan, Pentan, Heptan, Octan und technische Kohlenwasserstoffgemische, beispielsweise sogenannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich von beispielsweise 40 bis 250°C, Ether wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Dibutyl-, Methyl-t-butylether,
15 Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan und Polyether des Ethylenoxids und/oder Propylenoxids, Amine wie Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributyl-, Diethyl- und Dibutylamin, sowie n-Methylmorpholin, Pyridin, N,N-Dimethylpyridin und Tetramethylethyldiamin, Ester wie Methyl-, Ethyl- und Butylacetat sowie Dimethyl-, Dibutyl- und Ethylencarbonat, Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitroethan,
20 Nitropropan und Nitrobenzol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Benzonitril sowie Verbindungen wie Tetrahydrothiophendioxid und Dimethylsulfoxid, Ketone wie Aceton, Methylbutylketon und Methylethylketon, verflüssigtes Kohlendioxid des Ethylenoxids und/oder Propylenoxids und Amide wie Hexamethylenphosphor-
25 triamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin, Octylpyrrolidon, Octylcaprolacton, 1,3-Dimethyl-2-imidazolindion, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Formamid.

Außerdem kann man in das erfindungsgemäße Verfahren auch Verdünnungsmittel-Gemische einsetzen.

30 Bevorzugte Lösungsmittel sind Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Gemische dieser mit anderen oben genannten Lösungsmitteln.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im allgemeinen so durch, daß man zunächst das basisch reagierende Amin und das Kohlendioxid in Gegenwart einer basischen Verbindung der genannten Elemente zusammenbringt und miteinander reagieren läßt. Das Alkylierungsmittel fügt man vorteilhafterweise erst dann zu,

5 wenn die Umsetzung des Amins mit dem Kohlendioxid weitgehend oder vollständig abgelaufen ist. Das Fortschreiten der Reaktion des Amins mit dem Kohlendioxid kann man z.B. an der Wärmetönung erkennen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in beiden Stufen beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 130°C durchgeführt. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich 30°C bis +150°C, insbesondere solche im Bereich -10°C bis +100°C.

15 Der Druck ist beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht kritisch. Es kann grundsätzlich bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem oder erniedrigtem Druck gearbeitet werden, Vorzugsweise arbeitet man bei Normaldruck oder bei Drucken bis zu 5 bar. Insbesondere bei erhöhter Temperatur empfiehlt es sich, den Druck entsprechend höher zu wählen.

20 Man kann das erfindungsgemäße Verfahren unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre durchführen, aber auch in einer Atmosphäre, die Kohlendioxid und noch andere, vorzugsweise inerte Gase enthält.

25 Die Aufarbeitung erfolgte nach üblicher Art und Weise. Bevorzugt ist das folgende Vorgehen: Abtrennen des Feststoffes und Destillation der flüssigen Phase. So werden überschüssige Base, Lösungsmittel und Produkt in reiner oder wiederverwendbarer Form erhalten. Es entstehen damit oder sehr geringe Menge nicht wiederwendbaren Abfalls.

30 Der erfindungsgemäße Stoff eignet sich als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Fungizide im Pflanzenschutz.

Fungizide werden im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmadiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

35 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- 5 Xanthomonas-Arten, wie *Xanthomonas oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie *Pseudomonas lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie *Pythium ultimum*;
10 Phytophthora-Arten, wie *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
Plasmopara-Arten, wie *Plasmopara viticola*;
Peronospora-Arten, wie *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
15 Erysiphe-Arten, wie *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie *Sphaerotheca fuliginea*;
Podosphaera-Arten, wie *Podosphaera leucitricha*;
Venturia-Arten, wie *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*;
20 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie *Cochliobolus sativus*;
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Uromyces-Arten, wie *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie *Puccinia recondita*;
25 Tilletia-Arten, wie *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie *Fusarium culmorum*;
30 Botrytis-Arten, wie *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie *Alternaria brassicae*;
35 Pseudocercospora-Arten, wie *Pseudocercospora herpotrichoides*.

5 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

10 Die erfindungsgemäßen Stoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächen-aktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
20 lösemittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren
25 Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B.
30 natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine
35 wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit, sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokusnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier

5 und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

10 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Cephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide und
15 Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor,
20 Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

30 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner
35 möglich die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

5 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe kann die Aufwandmenge je nach Art der Applikation in einem größeren Bereich variiert werden. So liegen die Wirkstoffkonzentrationen bei der Behandlung von Pflanzenteilen in den Anwendungsformen im allgemeinen zwischen 1 und 0,001 Gew.-%, vorzugsweise
10 zwischen 0,5 und 0,001 %. Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt. Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel weisen desweiteren eine starke Wirkung gegen Mikroorganismen auf. Sie werden im Materialschutz zum Schutz technischer Materialien verwendet: sie sind vor allem wirksam gegen Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze und Bakterien, sowie gegen Hefen,
20 Algen und Schleimorganismen. Beispielhaft - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Gattungen von Mikroorganismen genannt:

Alternaria wie *Alternaria tenuis*, Aspergillus wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus terreus*, Aureobasidium wie *Aureobasidium pullulans*, Chaetomium wie *Chaetomium globosum*, Cladosporium wie *Cladosporium herbarum*, Coniophora wie *Coniophora puteana*, Gliocladium wie *Gliocladium virens*, Lentinus wie *Lentinus tigrinus*,
25 Paecilomyces wie *Paecilomyces varioti*, Penicillium wie *Penicillium brevicaulis*, *Penicillium glaucum* und *Penicillium pinophilum*, Polyporus wie *Polyporus versicolor*, Sclerophoma wie *Sclerophoma ptyophila*, Streptovercillium wie *Streptovercillium reticulum*, Trichoderma wie *Trichoderma viride*, Trichophyton wie
30 *Trichophyton mentagrophytes*;
Escherichia wie *Escherichia coli*, Pseudomonas wie *Pseudomonas aeruginosa*, Staphylococcus wie *Staphylococcus aureus*;

35 Candida wie *Candida albicans*.

5 Die Menge der eingesetzten Wirkstoffe ist von der Art und dem Vorkommen der Mikroorganismen der Keimzahl und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, der Wirkstoffgemische, bezogen auf das zu schützende Material,
10 einzusetzen.

Die neuen Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

15 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln, Emulgatoren, Dispergatoren und/oder Binde- oder Fixiermitteln, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und
20 Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen organisch-chemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein polares organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein öliges bzw. ölartiges organisch-chemisches
25 Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser mit vorzugsweise einem Emulgator und/oder Netzmittel in Frage. Als übliche schwerflüchtige, wasserunlösliche ölige oder ölartige Lösungsmittel werden vorzugsweise die jeweiligen Mineralöle/mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische oder deren Aromatenfraktionen verwendet. Beispielhaft seien Testbenzin, Petroleum oder
30 Alkylbenzole genannt, daneben Spindelöl und Monochlornaphthalin. Die Siedebereiche dieser schwerflüchtigen Lösemittel(gemische) überstreichen den Bereich von ca. 170°C bis maximal 350°C.

Die vorbeschriebenen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel können
35 teilweise durch leichter flüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden.

5 Zur Herstellung eines Holzschutzmittels wird vorzugsweise ein Teil des oben beschriebenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches ersetzt. Vorzugsweise gelangen dabei Lösungsmittel, die Hydroxygruppen, Estergruppen, Ethergruppen oder Gemische dieser Funktionalität enthalten, zum Einsatz. Beispielhaft
10 seien Ester oder Glykolether genannt. Als Bindemittel werden erfindungsgemäß verstanden wasserverdünnbare bzw. in organisch-chemischen Lösungsmitteln löslich, dispergier- oder emulgierbare Kunstharze, bindende trocknende Öle, z.B. auf Basis von Acrylharzen, Vinylharzen, Polyesterharzen, Polyurethanharzen, Alkydharzen, Phenolharzen, Kohlenwasserstoffharzen, Silikonharzen. Das benutzte
15 Bindemittel kann als Lösung, Emulsion oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Gemische aus Alkydharzen und trocknendem pflanzlichen Öl verwendet. Besonders bevorzugt sind Alkydharze mit einem Ölanteil zwischen 45 und 70 %.

20 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittelgemisch oder ein Weichmachergemisch ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. eines Ausfällens vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

25 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen oder Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat und Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.
30

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylbenzophenon.

35 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels kommt vorzugsweise Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der obengenannten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

5 Technische Materialien sind erfindungsgemäß nicht lebende Materialien, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und
10 Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Bevorzugte technische
15 Materialien im Sinne der Erfindung sind Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten und Kühlkreisläufe und allgemein wäßrige funktionelle Flüssigkeiten.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. den daraus herstellbaren Mitteln, Konzentraten oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere
20 Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.
25

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:
30

Sulfenamide wie Dichlofluanid (Euparen), Tolyfluanid (Methyleuparen), Folpet, Fluorfolpet;

35 Benzimidazole wie Carbendazim (MBC), Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

- 5 Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol (TCMTB), Methylenbisthiocyanat (MBT);
- quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid;
- 10 Morpholinderivate wie C₁₁-C₁₄-4-Alkyl-2,6-dimethyl-morpholin-homologe (Tridemorph), (+)-cis-4-[3-tert-Butylphenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph), Falimorph;
- 15 Phenole wie o-Phenylphenol, Tribromphenol, Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, Chlorophen oder deren Salze;
- Azole wie Triadimefon, Triadimenol, Bitertanol, Tebuconazole, Propiconazole, Azaconazole, Hexaconazole, Prochloraz;
- 20 Iodpropargylderivate wie Iodpropargyl-butylcarbammat (IPBC), -chlorophenylformal, -phenylcarbammat, -hexylcarbammat, -cyclohexylcarbammat, Iodpropargyloxyethyl-phenylcarbammat;
- 25 Iodderivate wie Diiodmethyl-p-arylsulfone z.B. Diiodmethyl-p-tolylsulfon;
- Bromderivate wie Bronopol;
- 30 Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on (Octhilinone);
- Benzisothiazolinone, Cyclopentenisothiazoline;
- 35 Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Ma, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulphonylpyridin;

- 5 Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zink-naphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, phosphat, -benzoat, Oxide wie TBTO, Cu_2O , CuO , ZnO ;

Organische Zinnverbindungen wie Tributylzinnnaphthenat und Tributylzinnoxid;

- 10 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethyldiuramidisulfid (TMTD);

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril (Chlorthalonil) u.a. Mikrobizide mit aktivierten Halogengruppen wie Cl-Ac, MCA, Tectamer, Bronopol, Bromidox;

- 15 Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol; s.o. Dazomet;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin;

- 20 Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkohol-mono(poly)hemiformal, Oxazolidine, Hexahydro-s-triazine, N-Methylolchloracetamid;

- 25 Tris-N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-Aluminium N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-Tributylzinn bzw. K.Salze, Bis-(N-cyclohexyl)diazinium (-dioxy- Kupfer oder Aluminium);

Als Insektizide werden bevorzugt zugesetzt:

- 30 Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoprophos, Etrifos, Fenitrothion, Fention, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxion, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos und Trichlorphon.

- 35 Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamat), Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan,

5 Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb.

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin (FMC 54 800), Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrion, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin,
10 Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethyl-vinyl)cyclopropanecarboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin und Resmethrin; Nitroimide wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-anin (Imidacloprid).

15 Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silylmethyl-3-phenoxy-benzylether wie z.B. Dimethyl(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxy-benzylether oder Dimethyl(phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl(9-ethoxyphenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder (Phenyl)[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-ethoxy-
20 phenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-propyl]dimethyl-silan.

Als andere Wirkstoffe kommen in Betracht Algizide, Molluskizide, Wirkstoffe gegen "sea animals", die sich auf z.B. Schiffsbodenanstrichen ansiedeln.

25 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in einer Konzentration von 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 60 Gew.-%, daneben gegebenenfalls 0,001 bis 10 Gew.-% eines geeigneten weiteren Fungizids, Insektizids oder eines weiteren Wirkstoffs wie oben genannt.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

35 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung ohne sie darauf zu limitieren. Teile und Prozentangaben bedeuten Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

5

Beispiel A1 (Herstellung der Vorstufe)

N,N-Dibutyl-O-propagylcarbamat (A)

10

In einem 100 ml Kolben werden 50 ml Dimethylformamid, 10,0 g (0,078 mol) Dibutylamin und 18,87 g (0,137 mol) Kaliumcarbonat vorgelegt und 5,78 g Propagylchlorid zugegeben. Dabei wird ständig eine CO₂-Atmosphäre aufrechterhalten. Die Reaktion wird bei 25°C so lange gerührt, bis nach GC-Analyse kein Dibutylamin mehr vorhanden ist.

15

Nach salzsaurer Extraktion wird das Produkt destilliert ($K_{p1,3} = 97 - 98^{\circ}\text{C}$)

Man erhält (1 % der Theorie des Produktes (A)).

20

(C¹³-NMR: $\delta = 155,1; 79,3; 74,4; 52,5; 47,6; 46,8; 31,1; 30,6; 20,2; 14,0$ ppm/TMS)

Beispiel 1

25

N,N-Dibutyl-o-(3-Iod)-propagylcarbamat

30

10,6 g Verbindung (A) in 20 ml Dipropylenglykol werden bei 0-5°C mit 5 g 40 % NaOH 30 min lang gerührt und dann mit 6,43 g Iod in kleinen Portionen versetzt. Nach 30 min bei 0-5°C und der letzten Zugabe von Iod werden 21,5 g (6,2 %ige) NaOCl-Lösung bei 0-5°C bis zur Entfärbung zulaufen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegeben, mit Ether extrahiert, getrocknet, eingengt, am Kugelrohr vom Edukt befreit und der Sumpf an Kieselgel, Toluol, Ether 10:1 chromatographiert.

35

Ausbeute: 6,35 g (38 %) M⁽⁺⁾ (Massenspektrum): 337; $\nu = 2210 \text{ m}^{-1}$

5 Beispiel A2

N,N-Dibutylpropagylcarbamat (A)

- 10 100 g (0,775 mol) Dibutylamin, 189,0 g (1,37 ml) K_2CO_3 und 500 ml DMF werden in einem 3 l VA-Autoklav mit 440 g CO_2 versetzt und 30 min auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 50°C (Druck: 75 bar) wird mit 60,0 g (95 %) (0,765 ml) Propagylchlorid versetzt und 6 h bei 50°C gehalten. Nach Entspannen wird abgesaugt, der Rückstand mit 1 l CH_2CH_2 gewaschen und die organische Phase
15 destilliert.

Man erhält 118,94 g (69,2 %) des Produktes (A).

Beispiel A3

20

N,N-Dibutylpropagylcarbamat

- 10,0 g (0,078 mol) Dibutylamin, 18,87 g (0,137mol) K_2CO_3 und 250 ml DMSO werden 1 h bei 25°C mit CO_2 unter (Normaldruck) begast. Man setzt 5,78 g
25 (0,078 mol) Propagylchlorid zu und rührt 4 h. Nach Analyse in GC (Flächenprozent) erhält man 99,4 % des Produktes (A).

Beispiel A4

30

21,2 g Verbindung (A) in 40 g Ethanol werden mit 10 g NaOH (40 % in H_2O) bei 0-5°C versetzt und anschließend in sechs Portionen 25,4 g Iod hinzugefügt. Nach Zugabe von 10 ml 6,2 %iger NaOCl wird 4 Tage stehen gelassen, mit Wasser, Diethylether extrahiert, getrocknet, und an Kieselgel/Aktivkohle chromatographiert
35 (Toluol/Ethylacetat 10:1).

Man erhält 22,9 g (68 %) der Verbindung des Beispiels 2.

5

Beispiel 45

N-Methyl-n-phenyl-propagylcarbamat

10

8,29 g (0,078 mol) N-Methylanilin, 18,87 g K_2CO_3 und 50 ml DMSO werden 1 h bei 25°C mit CO_2 begast. Anschließend werden 5,78 g (0,78 mol) Propagylchlorid zugesetzt und 45 h 25°C werden im GC-MS, bezogen auf den Umsatz (76 %)

15

74,4 % 83 (M^+ : 189 U, Basis 106)
neben 20,3 % N-methyl-N-phenyl-Na-propagylamin
beobachtet.

20

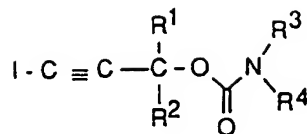
Nach Aufarbeitung wie im Versuch 1 beschrieben erhält man analog den Beispielen und entsprechend der allgemeinen Beschreibung die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I).

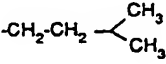



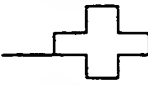
25

30


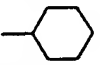
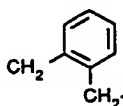
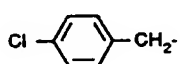
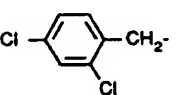
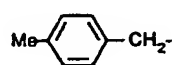
35

Tabelle 1



Beisp.-Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	phys. Parameter
2	H	H	Me	Me	F.: 57-59°C
3	H	H	Me	Et	F.: 61-62°C
4	H	H	Me	n-Propyl	
5	H	H	Me	l-Propyl	
6	H	H	Me	n-C ₄ H ₉	Öl, γ (C≡C) 2205 cm ⁻¹
7	H	H	Me	l-C ₄ H ₉	
8	H	H	Me	s-C ₄ H ₉	
9	H	H	Me	t-C ₄ H ₉	
10	H	H	Me	n-C ₅ H ₁₁	
11	H	H	Me		
12	H	H	Me	n-C ₆ H ₁₃	Öl, γ (C≡C) 2203 cm ⁻¹
13	H	H	Me		F.: 88-100°C
14	H	H	Me	n-C ₇ H ₁₅	Öl, γ (C≡C) 2200 cm ⁻¹
15	H	H	Me		
16	H	H	Me	n-C ₈ H ₁₇	Öl, γ (C≡C) 2200 cm ⁻¹
17	H	H	Me		
18	H	H	Me	n-C ₉ H ₁₉	
19	H	H	Me	n-C ₁₀ H ₂₁	
20	H	H	Me	n-C ₁₁ H ₂₃	
21	H	H	Me	n-C ₁₂ H ₂₅	
22	H	H	Me		
23	H	H	Me	n-C ₁₃ H ₂₇	
24	H	H	Me	n-C ₁₄ H ₂₉	
25	H	H	Me	n-C ₁₅ H ₃₁	
26	H	H	Me	n-C ₁₆ H ₃₃	
27	H	H	Me	n-C ₁₇ H ₃₅	
28	H	H	Me	n-C ₁₈ H ₃₇	

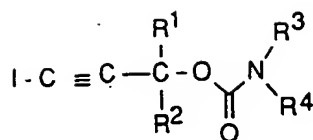
Fortsetzung

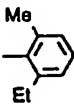
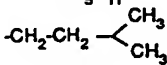




	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	phys. Parameter
29	H	H	Me	n-C ₁₉ H ₃₉	$\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2210 \text{ cm}^{-1}$ $\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2220 \text{ cm}^{-1}$ $\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2213 \text{ cm}^{-1}$
30	H	H	Me	n-C ₂₀ H ₄₁	
31	H	H	Et	Et	
32	H	H	n-Propyl	n-Propyl	
32-I	H	H	i-Propyl	i-Propyl	
33	H	H	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	
34	H	H	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	
35	H	H	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	
36	H	H	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
37	H	H	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	
38	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	
39	H	H			$\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2215 \text{ cm}^{-1}$ F: 68°C
40	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	F: 60-61°C
41	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -	-O-CH ₂ -CH ₂ -	
42	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -	-NMe-CH ₂ -CH ₂ -	
43	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -	-S-CH ₂ -CH ₂ -	
44	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	
44-I	H	H		CH ₂ -CH ₂	F: 108-112°C
45	H	H	Me	Ph	$\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2205 \text{ cm}^{-1}$ $\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2210 \text{ cm}^{-1}$
46	H	H	Et	Ph	$\bar{\nu}_{\text{OI}}, \gamma (\text{C}\equiv\text{C}) = 2205 \text{ cm}^{-1}$ F: 136-138°C
47	H	H	n-Propyl	Ph	
48	H	H	i-Propyl	Ph	
49	H	H	Ph	Ph	
49-I	H	H	Ph-CH ₂	Ph-CH ₂	
49-II	H	H	Ph-CHMe-	Ph-CHMe-	
49-III	H	H	Me	Ph-CH ₂ -	
49-IV	H	H	Me		
49-V	H	H	Me		
49-VI	H	H	Me		

Fortsetzung

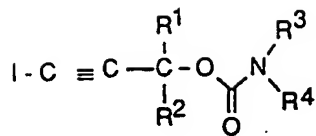
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
49-VII	H	H	Me			
49-VIII	H	H	Me			
49-IX	H	H	Et	Ph-CH ₂		Öl, γ (C \equiv C): 2185 cm ⁻¹
49-X	H	H	i-Pr	Ph-CH ₂		Öl, γ (C \equiv C): 2205 cm ⁻¹
49-XI	H	H	NC-CH ₂ CH ₂	Ph-CH ₂		Öl, γ (C \equiv C): 2200 cm ⁻¹ γ (C \equiv C): 2250 cm ⁻¹
49-XII	H	H	Me			F: 84°C
49-XIII	H	H				
50	H	H	Me			F: 84°C
51	H	H	Me			
52	H	H	Me			
53	H	H	Me			
54	H	H	Me	CH ₂ CO ₂ Me		
54-I	H	H	Me	CH ₂ CO ₂ Et		F.: 66-78°C
54-II	H	H	CH ₂ Ph	CH ₂ CO ₂ Et		Öl, δ H: 3,85,d 4,16,q 4,64,d 4,83,dd
55	H	H	Me			



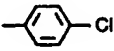
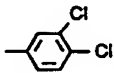
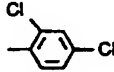
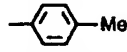
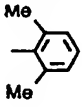
Beispiele



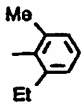
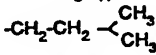




	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
56	H	H	Me			
57	H	Me	Me	Me		
58	H	Me	Me	Et		
59	H	Me	Me	n-Propyl		
60	H	Me	Me	i-Propyl		
61	H	Me	Me	n-C ₄ H ₉		
62	H	Me	Me	i-C ₄ H ₉		
63	H	Me	Me	s-C ₄ H ₉		
64	H	Me	Me	t-C ₄ H ₉		
65	H	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁		
66	H	Me	Me			
67	H	Me	Me	n-C ₆ H ₁₃		
68	H	Me	Me			
69	H	Me	Me	n-C ₇ H ₁₅		
70	H	Me	Me			
71	H	Me	Me	n-C ₈ H ₁₇		
72	H	Me	Me			
73	H	Me	Me	n-C ₉ H ₁₉		
74	H	Me	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
75	H	Me	Me	n-C ₁₁ H ₂₃		
76	H	Me	Me	n-C ₁₂ H ₂₅		
77	H	Me	Me			
78	H	Me	Me	n-C ₁₃ H ₂₇		
79	H	Me	Me	n-C ₁₄ H ₂₉		
80	H	Me	Me	n-C ₁₅ H ₃₁		
81	H	Me	Me	n-C ₁₆ H ₃₃		
82	H	Me	Me	n-C ₁₇ H ₃₅		
83	H	Me	Me	n-C ₁₈ H ₃₇		

Beispiele

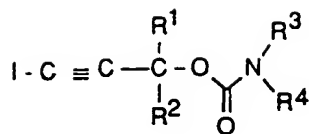




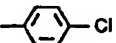
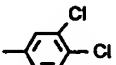
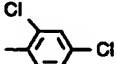


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
84	H	Me	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
85	H	Me	Me	n-C ₂₀ H ₄₁		
86	H	Me	Et	Et		
87	H	Me	Propyl	Propyl		
88	H	Me	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₈ H ₁₇		
89	H	Me	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
90	H	Me	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		
91	H	Me	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇		
92	H	Me	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉		
93	H	Me	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅		
94	H	Me				
95	H	Me	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		
96	H	Me	-CH ₂ -CH ₂ -	-O-CH ₂ -CH ₂ -		
97	H	Me	-CH ₂ -CH ₂ -	-NMe-CH ₂ -CH ₂ -		
98	H	Me	-CH ₂ -CH ₂ -	-S-CH ₂ -CH ₂ -		
99	H	Me	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -		
100	H	Me	Me	Ph		
101	H	Me	Et	Ph		
102	H	Me	n-Propyl	Ph		
103	H	Me	i-Propyl	Ph		
104	H	Me	Ph	Ph		
105	H	Me	Me			
106	H	Me	Me			
107	H	Me	Me			
108	H	Me	Me			
109	H	Me	Me	CH ₂ CO ₂ Me		
110	H	Me	Me			

Fortsetzung


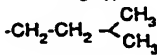




	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Bemerkungen	phys. Parameter
111	H	Me	Me			
112	Me	Me	Me	Me		
113	Me	Me	Me	Et		
114	Me	Me	Me	n-Propyl		
115	Me	Me	Me	i-Propyl		
116	Me	Me	Me	n-C ₄ H ₉		
117	Me	Me	Me	i-C ₄ H ₉		
118	Me	Me	Me	s-C ₄ H ₉		
119	Me	Me	Me	t-C ₄ H ₉		
120	Me	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁		
121	Me	Me	Me			
122	Me	Me	Me	n-C ₆ H ₁₃		
123	Me	Me	Me			
124	Me	Me	Me	n-C ₇ H ₁₅		
125	Me	Me	Me			
126	Me	Me	Me	n-C ₈ H ₁₇		
127	Me	Me	Me			
128	Me	Me	Me	n-C ₉ H ₁₉		
129	Me	Me	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
130	Me	Me	Me	n-C ₁₁ H ₂₃		
131	Me	Me	Me	n-C ₁₂ H ₂₅		
132	Me	Me	Me			
133	Me	Me	Me	n-C ₁₃ H ₂₇		
134	Me	Me	Me	n-C ₁₄ H ₂₉		
135	Me	Me	Me	n-C ₁₅ H ₃₁		
136	Me	Me	Me	n-C ₁₆ H ₃₃		
137	Me	Me	Me	n-C ₁₇ H ₃₅		
138	Me	Me	Me	n-C ₁₈ H ₃₇		
139	Me	Me	Me	n-C ₁₉ H ₃₉		
140	Me	Me	Me	n-C ₂₀ H ₄₁		

Beispiele

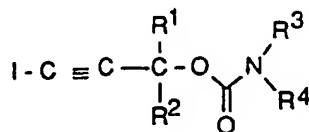




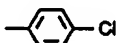
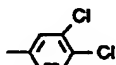
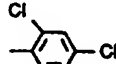
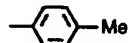
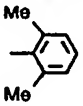
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
141	Me	Me	Et	Et		
142	Me	Me	Propyl	Propyl		
143	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁		
144	Me	Me	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
145	Me	Me	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		
146	Me	Me	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇		
147	Me	Me	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉		
148	Me	Me	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅		
149	Me	Me				
150	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -			
151	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -			
152	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -NMe-CH ₂ -CH ₂ -			
153	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -			
154	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -			
155	Me	Me	Me	Ph		
156	Me	Me	Et	Ph		
157	Me	Me	n-Propyl	Ph		
158	Me	Me	i-Propyl	Ph		
159	Me	Me	Ph	Ph		
160	Me	Me	Me			
161	Me	Me	Me			
162	Me	Me	Me			
163	Me	Me	Me			
164	Me	Me	Me	CH ₂ CO ₂ Me		
165	Me	Me	Me			

Fortsetzung

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
146	Me	Me	Me			
147	Et	Me	Me	Et		
148	Et	Me	Me	Me		
149	Et	Me	Me	Et		
150	Et	Me	Me	n-Propyl		
151	Et	Me	Me	i-Propyl		
152	Et	Me	Me	n-C ₄ H ₉		
153	Et	Me	Me	i-C ₄ H ₉		
154	Et	Me	Me	s-C ₄ H ₉		
155	Et	Me	Me	t-C ₄ H ₉		
156	Et	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁		
157	Et	Me	Me			
158	Et	Me	Me	n-C ₆ H ₁₃		
159	Et	Me	Me			
160	Et	Me	Me	n-C ₇ H ₁₅		
161	Et	Me	Me			
162	Et	Me	Me	n-C ₈ H ₁₇		
163	Et	Me	Me			
164	Et	Me	Me	n-C ₉ H ₁₉		
165	Et	Me	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
166	Et	Me	Me	n-C ₁₁ H ₂₃		
167	Et	Me	Me	n-C ₁₂ H ₂₅		
168	Et	Me	Me			
169	Et	Me	Me	n-C ₁₃ H ₂₇		
170	Et	Me	Me	n-C ₁₄ H ₂₉		
171	Et	Me	Me	n-C ₁₅ H ₃₁		
172	Et	Me	Me	n-C ₁₆ H ₃₃		
173	Et	Me	Me	n-C ₁₇ H ₃₅		
174	Et	Me	Me	n-C ₁₈ H ₃₇		
175	Et	Me	Me	n-C ₁₉ H ₃₉		
				n-C ₂₀ H ₄₁		

Beispiele

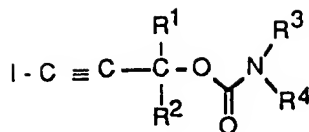




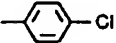
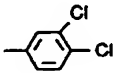
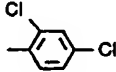
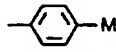
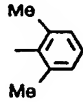
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
176	Et	Me	Et	Et		
177	Et	Me	Propyl	Propyl		
178	Et	Me	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁		
179	Et	Me	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
180	Et	Me	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		
181	Et	Me	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇		
182	Et	Me	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉		
183	Et	Me	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅		
184	Et	Me				
185	Et	Me	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -			
186	Et	Me	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -			
187	Et	Me	-CH ₂ -CH ₂ -NMe-CH ₂ -CH ₂ -			
188	Et	Me	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -			
189	Et	Me	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -			
190	Et	Me	Me	Ph		
191	Et	Me	Et	Ph		
192	Et	Me	n-Propyl	Ph		
193	Et	Me	i-Propyl	Ph		
194	Et	Me	Ph	Ph		
195	Et	Me	Me			
196	Et	Me	Me			
197	Et	Me	Me			
198	Et	Me	Me			
199	Et	Me	Me	CH ₂ CO ₂ Me		
200	Et	Me	Me			

Fortsetzung


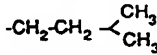



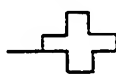
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
201	Et	Me	Me			
202	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	Me		
203	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	Et		
204	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-Propyl		
205	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	i-Propyl		
206	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₄ H ₉		
207	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	i-C ₄ H ₉		
208	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	s-C ₄ H ₉		
209	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	t-C ₄ H ₉		
210	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁		
211	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	-CH ₂ -CH ₂ -		
212	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₆ H ₁₃		
213	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me			
214	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₇ H ₁₅		
215	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me			
216	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₈ H ₁₇		
217	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me			
218	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₉ H ₁₉		
219	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
220	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₁ H ₂₃		
221	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₂ H ₂₅		
222	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me			
223	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₃ H ₂₇		
224	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₄ H ₂₉		
225	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₅ H ₃₁		
226	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₆ H ₃₃		
227	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₇ H ₃₅		
228	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₈ H ₃₇		
229	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₁₉ H ₃₉		
230	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	Me	n-C ₂₀ H ₄₁		

Beispiele

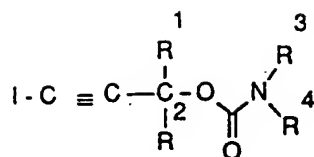




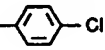
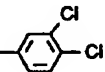
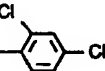
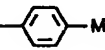
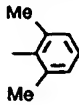
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
231	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Et	Et		
232	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Propyl	Propyl		
233	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₈ H ₁₁	n-C ₈ H ₁₁		
234	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
235	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		
236	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇		
237	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉		
238	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅		
239	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -					
240	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		
241	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-CH ₂ -CH ₂ -		
242	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-CH ₂ -CH ₂ -	-NMe-CH ₂ -CH ₂ -		
243	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-CH ₂ -CH ₂ -	-S-CH ₂ -CH ₂ -		
244	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -		
245	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Me	Ph		
246	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Et	Ph		
247	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		n-Propyl	Ph		
248	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		i-Propyl	Ph		
249	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Ph	Ph		
250	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me		Cl		
251	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me		Cl		
252	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me		Cl		
253	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me		Me		
254	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me	CH ₂ CO ₂ Me			
255	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Me				

Fortsetzung

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
246	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		Me			
247	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	Et		
248	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	Me		
249	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	Et		
250	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-Propyl		
251	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	i-Propyl		
252	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₄ H ₉		
253	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	i-C ₄ H ₉		
254	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	s-C ₄ H ₉		
255	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	t-C ₄ H ₉		
256	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₅ H ₁₁		
						
257	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₆ H ₁₃		
258	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
259	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₇ H ₁₅		
260	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
261	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₈ H ₁₇		
262	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
263	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₉ H ₁₉		
264	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₀ H ₂₁		
265	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₁ H ₂₃		
266	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₂ H ₂₅		
267	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
268	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₃ H ₂₇		
269	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₄ H ₂₉		
270	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₅ H ₃₁		
271	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₆ H ₃₃		
272	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₇ H ₃₅		
273	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₈ H ₃₇		
274	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₁₉ H ₃₉		
275	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	n-C ₂₀ H ₄₁		

Beispiele



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
276	H	3-C ₇ H ₁₅	Et	Et		
277	H	3-C ₇ H ₁₅	Propyl	Propyl		
278	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁		
279	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
280	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		
281	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇		
282	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉		
283	H	3-C ₇ H ₁₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅		
284	H	3-C ₇ H ₁₅				
285	H	3-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		
286	H	3-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-O-CH ₂ -CH ₂ -		
287	H	3-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-NMe-CH ₂ -CH ₂ -		
288	H	3-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-S-CH ₂ -CH ₂ -		
289	H	3-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -		
290	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	Ph		
291	H	3-C ₇ H ₁₅	Et	Ph		
292	H	3-C ₇ H ₁₅	n-Propyl	Ph		
293	H	3-C ₇ H ₁₅	i-Propyl	Ph		
294	H	3-C ₇ H ₁₅	Ph	Ph		
295	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
296	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
297	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
298	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			
299	H	3-C ₇ H ₁₅	Me	CH ₂ CO ₂ Me		
300	H	3-C ₇ H ₁₅	Me			

5 Fortsetzung

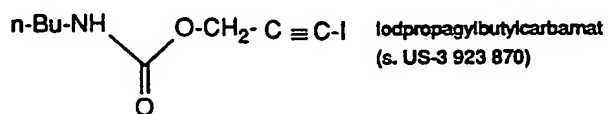
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		phys. Parameter
10	301	H	3-C ₇ H ₁₅	Me Et		

15

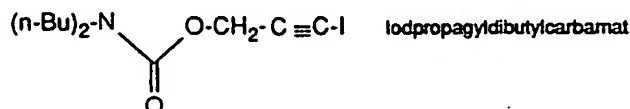
Stabilitätsüberprüfung

Verbindungen:

20



25



30

Je 0,5 g der Verbindung wurden in 1,0 g Ethylenglykol eingetragen. Dabei bildet sich eine Suspension von IPBC und eine Emulsion der Verbindung des Beispiels 1 in Ethylenglykol. Beide Gemische werden 42 Tage bei 50°C im verschlossenen Röhrchen gelagert, anschließend geöffnet, mit Ethylacetat auf 100 ml verdünnt und auf ihren Gehalt an Edukt hin mittels HPLC-Analyse untersucht. Man findet

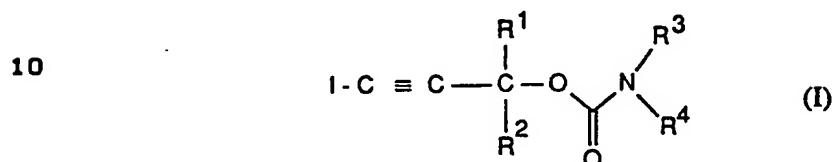
35

IPBC	: 64 % in deutlich gelber Lösung
Verbindung des Beispiel 1	: 99,3 % in nahezu farbloser Lösung

*(HPLC-Analyse)

5 Patentansprüche

1. Propagylcarbamate der allgemeinen Formel (I)



15 in welcher

R^1 , R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen
oder R^1 und R^2 einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

20 R^3 , R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-,
Schwefel-, oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder
gegebenenfalls substituiertes Alkyl, oder für gegebenenfalls sub-
stituiertes Aryl, Aralkyl stehen,

25 oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind
einen gegebenenfalls substituierten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
der gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder
Stickstoffatome unterbrochen ist, und/oder gegebenenfalls benzo-
anelliert ist.

30

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel (I),

in welcher

35

R^1 , R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl stehen oder R^1
und R^2 zusammen einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden ,

5 R^3 , R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder
gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkylthio, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im
10 Alkylteil oder Aryl oder durch die Gruppe CO_2R^1 substituiertes geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{18} -Alkyl stehen, oder
für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder
Aryl substituiertes Aryl, Hetaryl oder Aralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom,
15 an das sie gebunden sind einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden der gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochen ist und/oder gegebenenfalls
durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio- oder Aryl substituiert ist, und/oder gegebenenfalls benzoanelliert ist.

20

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel (I)

in welcher

25

R^1 , R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

30

R^3 , R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome unterbrochenes und/oder
gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propyloxy, n-, i-, s- oder
t-Butyloxy, Methylthio, Ethylthio, n-, i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio,

35

Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder die Gruppe CO_2R^1 substituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{14} -Alkyl
stehen, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propyloxy, n-,

5 i-, s- oder t-Butyloxy, Methylthio, Ethylthio, n-, i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Benzyl, Phenylethyl, Pyridyl, Furyl, Thiophenyl Pyrrolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl oder
 10 Triazolyl stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden, der gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Ethyl, Ethoxy substituiert ist.

15 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 in welcher R³ und R⁴ jeweils für den gleichen Rest stehen, oder R³ für Methyl steht und R⁴ die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebene Bedeutungen hat.

20 5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

25 7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



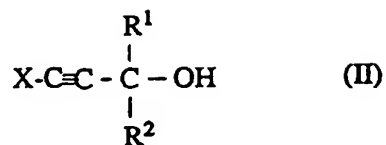
in welcher

35 R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, daß man

5

1. Verbindungen der Formel (II)

10



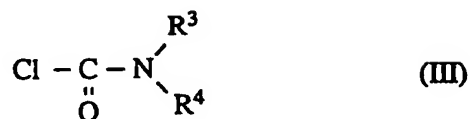
worin

15

X für Wasserstoff oder Iod steht

mit Verbindungen der Formel (III)

20

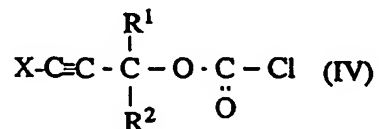


25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

2. Verbindungen der Formel (IV)

30



35

worin

X für Wasserstoff oder Iod steht

5

mit Aminen der Formel (V)

10

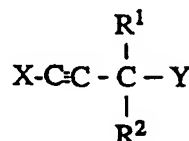


gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

15

3. Verbindungen der Formel (VI)

20



worin

25

X für Wasserstoff oder Iod steht

Y für eine Abgangsgruppe, wie Halogen, O-Tosyl oder O-Mesyl, steht

30

mit Aminen der Formel (V)

in Gegenwart einer Base und Kohlendioxid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und

35

4. für den Fall, daß X in den Formel (II), (IV) oder (VI) für Wasserstoff steht, anschließend in Gegenwart einer Hilfsbase und gegebenenfalls einem Verdünnungsmittel iodiert.

- 5 8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 mit
- 10 Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
10. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf die zu schützenden Materialien aufbringt oder beimischt.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 94/01691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C271/12 A01N47/12 C07C271/24 C07D295/20 C07C271/28
C07C271/14 C07C271/22 A01N47/16 A01N47/18 A01N47/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 490 566 (ROHM UND HAAS COMPANY) 17 June 1992 see claim 1 ---	1,8-10
A	EP,A,0 257 888 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 2 March 1988 see claims; table 1 ---	1-10
A	EP,A,0 258 030 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 2 March 1988 see claims; table 1 ---	1-10
A	DE,A,32 34 037 (BAYER AG) 29 March 1984 see claims; examples -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1994

Date of mailing of the international search report

19. 08. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01691

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0490566	17-06-92	US-A-	5209930	11-05-93
		AU-A-	8891091	11-06-92
		JP-A-	5092949	16-04-93

EP-A-0257888	02-03-88	AU-B-	600297	09-08-90
		AU-A-	7715287	03-03-88
		DE-A-	3779836	23-07-92
		EP-A-	0258030	02-03-88
		JP-A-	1006250	10-01-89
		JP-A-	63264449	01-11-88
		US-A-	4841088	20-06-89
		US-A-	4933366	12-06-90

EP-A-0258030	02-03-88	AU-B-	600297	09-08-90
		AU-A-	7715287	03-03-88
		DE-A-	3779836	23-07-92
		EP-A, B	0257888	02-03-88
		JP-A-	1006250	10-01-89
		JP-A-	63264449	01-11-88
		US-A-	4841088	20-06-89
		US-A-	4933366	12-06-90

DE-A-3234037	29-03-84	CA-A-	1234814	05-04-88
		EP-A, B	0106093	25-04-84
		JP-C-	1629080	20-12-91
		JP-B-	2047993	23-10-90
		JP-A-	59076052	28-04-84
		US-A-	4457930	03-07-84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen PC1/EP 94/01691	
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C07C271/12 A01N47/12 C07C271/24 C07D295/20 C07C271/28 C07C271/14 C07C271/22 A01N47/16 A01N47/18 A01N47/20	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK	
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C07C C07D	
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen	
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)	
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile
	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 490 566 (ROHM UND HAAS COMPANY) 17. Juni 1992 siehe Anspruch 1 ---
A	EP,A,0 257 888 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 2. März 1988 siehe Ansprüche; Tabelle 1 ---
A	EP,A,0 258 030 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 2. März 1988 siehe Ansprüche; Tabelle 1 ---
A	DE,A,32 34 037 (BAYER AG) 29. März 1984 siehe Ansprüche; Beispiele -----
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">3. August 1994</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19. 08. 94</div>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Seufert, G</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01691

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0490566	17-06-92	US-A- 5209930	11-05-93
		AU-A- 8891091	11-06-92
		JP-A- 5092949	16-04-93

EP-A-0257888	02-03-88	AU-B- 600297	09-08-90
		AU-A- 7715287	03-03-88
		DE-A- 3779836	23-07-92
		EP-A- 0258030	02-03-88
		JP-A- 1006250	10-01-89
		JP-A- 63264449	01-11-88
		US-A- 4841088	20-06-89
		US-A- 4933366	12-06-90

EP-A-0258030	02-03-88	AU-B- 600297	09-08-90
		AU-A- 7715287	03-03-88
		DE-A- 3779836	23-07-92
		EP-A, B 0257888	02-03-88
		JP-A- 1006250	10-01-89
		JP-A- 63264449	01-11-88
		US-A- 4841088	20-06-89
		US-A- 4933366	12-06-90

DE-A-3234037	29-03-84	CA-A- 1234814	05-04-88
		EP-A, B 0106093	25-04-84
		JP-C- 1629080	20-12-91
		JP-B- 2047993	23-10-90
		JP-A- 59076052	28-04-84
		US-A- 4457930	03-07-84

This Page Blank (uspto)